UNIVERSITÉ DE LAUSANNE - FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie minérale et analytique

Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique

Procédé en cycle pour le fractionnement des terres yttriques

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

MICHEL RANDIN
Ingénieur-chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1960

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE - FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie minérale et analytique

Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique

Procédé en cycle pour le fractionnement des terres yttriques

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée

à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

MICHEL RANDIN
Ingénieur-chimiste diplômé

Imprimerie Birkhäuser S. A., Bâle
1960

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

FACULTÉ DES SCIENCES

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de MM. G. Brunisholz, chargé de cours et directeur de thèse, les prof. R. Flatt et H. Badoux, doyen, le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

Monsieur Michel Randin

intitulée

«*Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.– Etude de la séparation des terres yttriques par cristallisatiou fractionnée des sels NH_4[R-édta] et par chromatographie sur échangeurs d'ions*».

Lausanne, le 14 juillet 1959.

Le doyen de la Faculté des Sciences:

H. Badoux

Ce tiré à part est un résumé de la thèse présentée dont un texte dactylographié peut être consulté à la Bibliothèque Cantonale et Universitaire de Lausanne

Tiré à part des Helvetica Chimica Acta, Volume XLII,
Fascicule VI (1959)

UNIVERSITÉ DE LAUSANNE

FACULTÉ DES SCIENCES

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de MM. G. Brunisholz, chargé de cours et directeur de thèse, les prof. R. Flatt et H. Badoux, doyen, le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de

Monsieur Michel Randin

intitulée

«Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique.– Etude de la séparation des terres yttriques par cristallisatiou fractionnée des sels NH_4[R-édta] et par chromatographie sur échangeurs d'ions».

Lausanne, le 14 juillet 1959.

Le doyen de la Faculté des Sciences:

H. Badoux

Ce tiré à part est un résumé de la thèse présentée dont un texte dactylographié peut être consulté à la Bibliothèque Cantonale et Universitaire de Lausanne

Tiré à part des Helvetica Chimica Acta, Volume XLII,
Fascicule VI (1959)

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne, d'octobre 1956 à juin 1959.

Je tiens à exprimer à mon directeur de thèse,

Monsieur le Dr. Georges Brunisholz,

chargé de cours, ma profonde reconnaissance pour les conseils précieux qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'esprit dans lequel il a animé ces recherches.

Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur le professeur Robert Flatt, Directeur du Laboratoire, pour les facilités qu'il m'a accordées et les moyens qu'il a mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail.

Sur la séparation des terres rares à l'aide de l'acide éthylènediamine-tétraacétique. IX. Procédé en cycle pour le fractionnement des terres yttriques

Dans un mémoire précédent[1]), nous avons décrit un procédé en cycle pour le fractionnement des terres cériques par cristallisation des sels NH_4[R-édta] (R = terre rare, édta = éthylènediamine-tétraacétate). Ce procédé permet d'obtenir, à partir d'un mélange à env. 50% La, une première fraction (phase α) considérablement appauvrie en La, tandis que la seconde (phase β) contient env. 80% de cet élément; les eaux-mères retournent dans le cycle des opérations. Ce procédé est basé sur l'existence d'une lacune de miscibilité entre les phases α et β et sur le fait que la phase α peut se former, à l'état métastable, dans des solutions sursaturées en β.

Fractionnement de mélanges $Gd_2O_3 + Y_2O_3$

Il y a quelque temps, nous avons publié[2]) l'isotherme de solubilité de 0° du système NH_4[Gd-édta]–NH_4[Y-édta]–H_2O; rappelons que 2 phases solides apparaissent dans ce système à la température étudiée: les cristaux mixtes NH_4[(*Gd*, Y)-édta], 8 H_2O (phase α), riches en gadolinium, et les cristaux mixtes NH_4[(Y, Gd)-édta], 6 H_2O (phase η) riches en yttrium. Une importante lacune de miscibilité existe entre les deux phases solides. En nous basant sur ce diagramme, nous avons pu établir un procédé en cycle pour le fractionnement des terres yttriques[3]). On peut prévoir un effet de séparation très marqué pour un mélange d'éléments cristallisant d'une part sous forme de sels NH_4[R-édta], 8 H_2O et d'autre part sous forme de NH_4[R-édta], 6 H_2O. Pour en tirer le plus de profit possible, nous avons prévu de recristalliser les phases α et η; comme on ne veut pas obtenir de fractions intermédiaires, toutes les eaux-mères doivent être recyclées.

Le procédé doit cependant être adapté à la composition du mélange à séparer. Nous envisagerons 2 cas: dans le premier, le gadolinium et l'yttrium sont présents en proportions semblables, dans le deuxième, le gadolinium prédomine fortement.

1° *Le mélange à séparer contient du gadolinium et de l'yttrium en proportions semblables.* Le procédé à appliquer dans un tel cas (voir schéma) est représenté graphiquement par la fig. 1. Les différentes opérations d'un cycle sont les suivantes (v. p. 1928).

Les sels NH_4[R-édta] à séparer sont préparés par attaque des oxydes selon l'équation:

$$R_2O_3 + 2\ H_4\text{-édta} + 2\ NH_3 \rightarrow 2\ NH_4[\text{R-édta}] + 3\ H_2O$$

Ils entrent dans le cycle sous forme de solution D; celle-ci est mélangée à la solution Y (mélange des eaux-mères de recristallisation Sα et Sη, et de la solution de roulement R); on obtient ainsi la solution P′ qu'on évapore de façon à atteindre P. La phase α

[1]) G. Brunisholz & R. Cahen, Helv. **41**, 460 (1958).
[2]) Helv. **41**, 195 (1958).
[3]) Thèse M. Randin, Lausanne 1959.

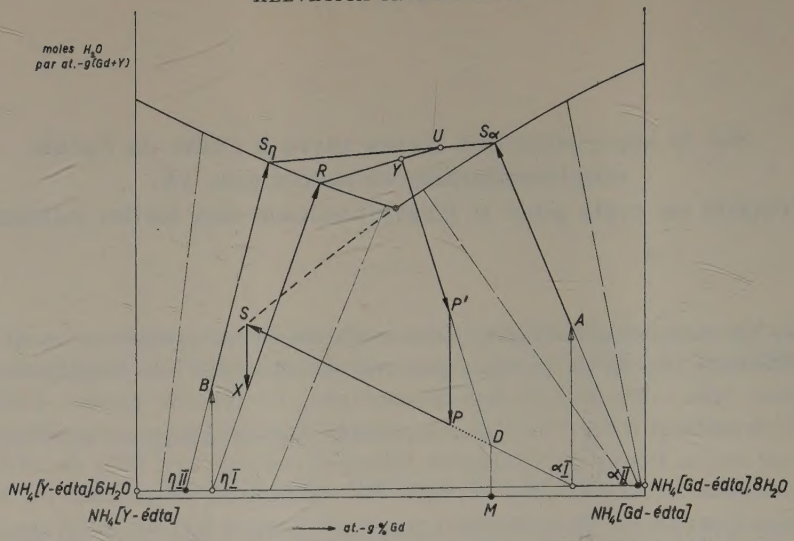
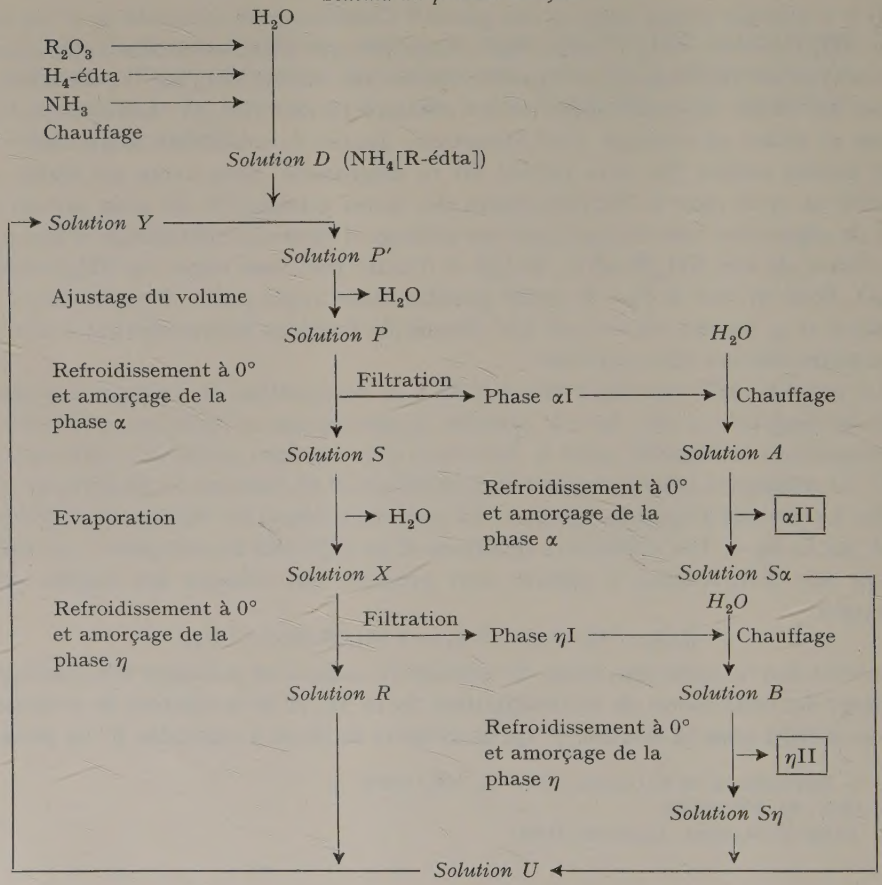


Fig. 1. *Procédé en cycle pour le fractionnement d'un mélange* $Gd_2O_3 + Y_2O_3$ *avec recristallisation des premières fractions*

Schéma du procédé en cycle



de composition αI cristallise alors par refroidissement. Les eaux-mères S sont évaporées et la solution X ainsi obtenue laisse déposer des cristaux η de composition ηI; par filtration, on obtient la solution de roulement R. Les sels αI sont dissous dans H_2O; le refroidissement de cette solution A donne des cristaux αII et les eaux mères Sα; la recristallisation de ηI (solution B) donne le corps de fond ηII et la solution Sη. Les solutions Sα et Sη sont réunies (→ solution U); en y ajoutant la solution R, on obtient à nouveau la solution Y, en tous points identique à celle du début.

Le diagramme dont nous disposons permet de calculer toutes les valeurs numériques nécessaires pour la réalisation d'un tel cycle. On doit cependant admettre qu'on obtient, lors de la cristallisation, le même état d'équilibre entre les eaux-mères et les corps de fond correspondants que lors de l'établissement du diagramme.

Calcul d'un procédé en cycle pour le fractionnement d'un mélange de $Gd_2O_3 + Y_2O_3$ à 60 at.-g% Gd. On veut séparer le mélange en deux fractions, l'une constituée par les sels α recristallisés (= αII) à 99 at.-g% Gd, et l'autre, par les sels η recristallisés (= ηII) à 15 at.-g% Gd. A chaque cycle on introduit 100 at.-g (Gd + Y). Le rendement de la recristallisation des sels αI est fixé à 60%, celui de la recristallisation des sels ηI, à 80%. Toutes les autres valeurs nécessaires au calcul sont tirées du diagramme.

Produits de départ: R_2O_3 (60 at.-g% Gd); H_4-édta; NH_3.
Produits retirés: NH_4[R-édta], 8 H_2O (cristaux αII à 99 at.-g% Gd)
NH_4[R-édta], 6 H_2O (cristaux ηII à 15 at.-g% Gd).

On trouve (bilan de Gd) qu'on retire sous forme de resp.
αII: 53,57 at.-g R (dont 53,04 at.-g Gd et 0,53 at.-g Y)
et ηII: 46,43 at.-g R (dont 6,96 at.-g Gd et 39,47 at.-g Y)
Moles H_2O retirées sous forme de αII: $53,57 \cdot 8 = 428,6$
Moles H_2O retirées sous forme de ηII: $46,43 \cdot 6 = 278,6$

S α; composition (selon diagramme): 75 at.-g% Gd; 287 moles H_2O/at.-g R
quantité: $53,57 \cdot 40/60 = 35,71$ at.-g R (dont 26,79 at.-g Gd)
$35,71 \cdot 287 = 10249,9$ moles H_2O

αI; quantité: $53,57 \cdot 100/60 = 89,28$ at.-g R
$89,28 \cdot 8 = 714,2$ moles H_2O

composition (bilan Gd de αII et Sα):
$[53,57 \cdot 99 + 35,71 \cdot 75]/89,28 = 89,40$ at.-g% Gd.

Moles H_2O pour la recristallisation de αI:
$10249,9\ (S\alpha) + 428,6\ (\alpha II) - 714,2\ (\alpha I) = 9964,3.$

Solution A; quantité: 89,28 at.-g R
$10249,9\ (S\alpha) + 428,6\ (\alpha II) = 10678,5$ moles H_2O
composition: 89,42 at.-g% Gd; 119,6 moles H_2O/at.-g R

Sη; composition (selon diagramme): 37 at.-g% Gd; 246 moles H_2O/at.-g R
quantité: $46,43 \cdot 20/80 = 11,61$ at.-g R (dont 4,29 at.-g Gd); $11,61 \cdot 246 = 2855,3$ moles H_2O

ηI; quantité: $46,43 \cdot 100/80 = 58,04$ at.-g R; $58,04 \cdot 6 = 348,2$ moles H_2O
composition: (bilan Gd de ηII et Sη): $[46,43 \cdot 15 + 11,61 \cdot 37]/58,04 = 19,42$ at.-g% Gd

Moles H_2O pour la recristallisation de ηI:
$2855,3\ (S\eta) + 278,6\ (\eta II) - 348,2\ (\eta I) = 2785,7.$

Solution B; quantité: 58,04 at.-g R; $2855,3\ (S\eta) + 278,6\ (\eta II) = 3133,9$ moles H_2O
composition: 19,42 at.-g% Gd; 53,9 moles H_2O/at.-g R.

Solution R; composition (selon diagramme): 43,5 at.-g% Gd; 236 moles H_2O/at.-g R
quantité (selon la règle des points alignés):
$(\text{at.-g R})_{\text{sol. R}}/(\text{at.-g R})_{\eta I} = (27,5 - 19,4)/(43,5 - 27,5)$
(27,5 = at.-g% Gd dans la solution X selon diagramme)
29,38 at.-g R (dont 12,78 at.-g Gd)
$29,38 \cdot 236 = 6933,7$ moles H_2O

Solution X; quantité: 29,38 (R) + 58,04 (ηI) = 87,42 at.-g R
6933,7 (R) + 348,2 (ηI) = 7281,9 moles H_2O

Solution S; composition (selon diagramme): 27,5 at.-g%Gd; 155 moles H_2O/at.-g R
quantité: 87,42 at.-g R; 87,42 · 155 = 13550,1 moles H_2O
Moles H_2O à évaporer pour atteindre X à partir de S: 13550,1 − 7281,9 = 6268,2

Solution Y;

quantité:	at.-g R	at.-g Gd	moles H_2O
Sα:	35,71	26,79	10249,9
Sη:	11,61	4,29	2855,3
R:	29,38	12,78	6933,7
Total:	76,70	43,86	20038,9

composition: 57,19 at.-g% Gd
261,3 moles H_2O/at.-g

Solution D; composition: 60 at.-g% Gd
cote d'eau: (89,4 − 27,5)/(89,4 − 60,0) = (155 − 8)/($\overline{DM}$ − 8)
77,819 moles H_2O/at.-g R
quantité: 100 at.-g R
7781,9 moles H_2O

Moles H_2O formées par attaque de R_2O_3 (R_2O_3 + 2 H_4 − édta + 2 NH_3): 150
Moles H_2O à introduire[4]): 7781,9 − 150 = 7631,9

Mélange P'; quantité 100 (D) + 76,70 (Y) = 176,70 at.-g R
7781,9 (D) + 20038,9 (Y) = 27820,8 moles H_2O

Solution P; quantité: 87,42 (S) + 89,28 (I) = 176,70 at.-g R
13550,1 (S) + 714,2 (I) = 14264,3 moles H_2O

Moles H_2O à évaporer pour atteindre P à partir de P': 27820,8 (P') − 14264,3 (P) = 13556,5

Récapitulation: On introduit dans le cycle:

	60	at.-g Gd
	40	at.-g Y
total	100,	at.-g R

7781,9 moles H_2O avec la solution d'attaque des oxydes
9964,3 moles H_2O pour la recristallisation des sels αI
2785,7 moles H_2O pour la recristallisation des sels ηI
total 20531,9 moles H_2O

On retire du cycle:

	53,04	at.-g Gd sous forme de αII
	6,96	at.-g Gd sous forme de ηII
	0,53	at.-g Y sous forme de αII
	39,47	at.-g Y sous forme de ηII
total	100,00	at.-g R

6268,2 moles H_2O lors de l'évaporation de la solution S
13556,5 moles H_2O lots de l'évaporation de la solution P'
428,6 moles H_2O avec sels αII
278,6 moles H_2O avec sels ηII
total 20531,9 moles H_2O

$$\frac{\text{at.-g R introduits et retirés à chaque cycle}}{\text{at.-g R restant dans le cycle}} = \frac{100}{76{,}70} = \mathbf{1{,}30}\ .$$

Lors de la mise en marche du procédé (cycle 0), on fait cristalliser les sels NH_4[R-édta], préparés par attaque des oxydes, directement à partir de la solution D. Il faut obtenir une quantité de

[4]) On pourrait éviter cette introduction de H_2O dans le cycle en effectuant l'attaque de R_2O_3 par H_4-édta dans la solution U ou Y.

solution S identique à celle qu'on obtient au cours du cycle, soit 87,42 at.-g (Gd + Y). La quantité de mélange M à mettre en œuvre se calcule selon la règle des points alignés:

$$\frac{(\text{at.-g R})_S}{(\text{at.-g R})_M} = \frac{\overline{\alpha I\ D}}{\overline{\alpha I\ S}} = \frac{89{,}4 - 60}{89{,}4 - 27{,}5}$$

$$(\text{at.-g R})_M = \frac{89{,}4 - 60{,}0}{89{,}4 - 27{,}5} \cdot 87{,}4 = 184{,}06$$

Moles H_2O: $184{,}06 \cdot 77{,}819 = 14\,323{,}4$.
Quantité de αI retirée: $184{,}06 - 87{,}42 = 96{,}64$ at.-g R.

Lors du cycle initial, on ne devra recristalliser que 89,28 at.-g R de αI; $96{,}64 - 89{,}28 = 7{,}36$ at.-g de αI devront donc être soutirés.

2) *Le mélange à séparer contient du gadolinium en prépondérance.* Le procédé en cycle à utiliser dans ce cas est représenté par la fig. 2 et comporte les opérations suivantes. L'attaque des oxydes par H_4-édta fournit le mélange M dans une solution dont on ajuste la quantité d'eau de façon à atteindre, dans le diagramme, le point D. Il y a cristallisation des sels α très pauvres en yttrium. Les eaux-mères Sα sont évaporées; la solution P obtenue donne la fraction intermédiaire α_1 et la solution S. Les cristaux α_1 sont recyclés: on les dissout dans la solution Y (= M + quantité cor-

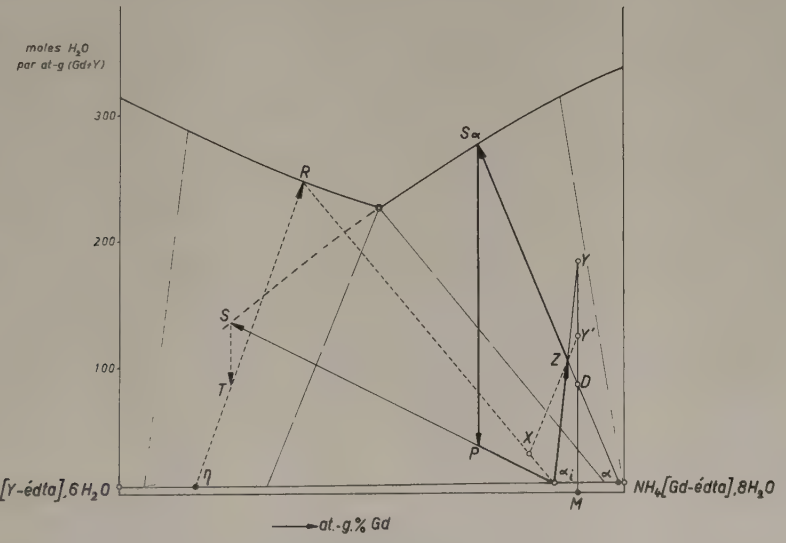


Fig. 2. *Procédé en cycle pour le fractionnement d'un mélange $Gd_2O_3 + Y_2O_3$ avec une forte prédominance de gadolinium*

recte de H_2O) de façon à atteindre le point Z situé sur la droite α — Sα. Après cristallisation de α, on a à nouveau la solution Sα. La solution S ne représente qu'une faible proportion du mélange M mis en œuvre; si nécessaire, on peut l'évaporer (→ solution T) et faire cristalliser η. Les eaux-mères R seront alors également réintroduites dans le cycle. Dans ce cas, la solution de M doit avoir les coordonnées du point Y'. Par un calcul analogue à celui démontré plus haut, on trouve toutes les valeurs numériques du procédé.

Fractionnement de mélanges de terres yttriques

Les procédés de fractionnement en cycle décrits ci-dessus pour des mélanges $Gd_2O_3 + Y_2O_3$ se laissent appliquer à des mélanges complexes de terres yttriques. Pour choisir la variante à utiliser et pour calculer les valeurs numériques du cycle, on admet que les éléments du lanthane au terbium sont assimilables au gadolinium, et ceux du dysprosium au lutétium, à l'yttrium. Ces résultats serviront d'orientation; la solubilité des sels NH_4[R-édta] contenant d'autres terres rares en plus de Gd et Y peut différer notablement de celle dans le système ternaire; il faut donc effectuer quelques essais préliminaires qui fourniront des données plus précises pour la conduite des opérations.

1° *Fractionnement d'un mélange riche en gadolinium et yttrium.* Nous disposions d'un mélange de terres yttriques obtenu dans le commerce. A part les terres rares, ces oxydes contenaient de petites quantités d'impuretés, notamment du fer et du plomb. La composition des oxydes purifiés[5]) est donnée dans le tableau IV.

On constate que les éléments du La au Tb représentent 58,5 at.-g% du mélange, et ceux du Dy à Er, avec l'yttrium, 41,5 at.-g%. Pour le fractionnement, il faut donc utiliser un procédé semblable au numéro 1 décrit ci-dessus.

Pour l'analyse, une prise d'oxydes est calcinée à poids constant à 800°. Après la transformation en chlorure, on détermine d'une part par complexométrie les at.-g R contenus dans la prise et d'autre part les at.-g de chaque élément dosable par spectrophotométrie. Par différence, on a la somme des at.-g La + Y (les éléments Lu et Sc ne se trouvaient tout au plus qu'en traces dans les oxydes à notre disposition). La différence entre les g R_2O_3 pesés et la somme des oxydes des divers éléments dosés par spectrophotométrie correspond aux g $La_2O_3 + Y_2O_3$; on en calcule le poids moléculaire moyen ainsi que les at.-g% La et Y. En raison de la faible précision des dosages spectrophotométriques, ces valeurs sont incertaines. Cependant, la présence surprenante de lanthane dans nos oxydes – et son accumulation dans la solution de roulement R – a été confirmée par l'analyse de fluorescence de rayons X et par une méthode d'analyse chromatographique qui sera publiée ultérieurement.

Pour le *dosage complexométrique*, nous avons utilisé la modification suivante: la solution des terres rares doit être env. 0,01-m. On ajoute à la prise à analyser env. 0,5 g d'urotropine et 1 à 2 gouttes de jaune de méthyle. Si la solution se colore en rose, on ajoute encore de l'urotropine jusqu'au virage au jaune; ensuite on introduit 1–2 gouttes de bleu de bromothymol; au cas où la solution devient verte, on introduit goutte à goutte de l'acide acétique env. 0,2-n. jusqu'au virage au jaune. Puis on ajoute quelques gouttes de xylène-orange[6]) et titre par une solution de complexone 0,01-m. jusqu'au virage orangé → jaune citron. Si le mélange à analyser contient du cérium, il faut ajouter, *avant l'introduction de l'urotropine*, env. 10 à 20 mg d'acide ascorbique pour éviter l'oxydation de Ce III en Ce IV.

Technique de travail. – a) *Préparation des sels NH₄[R-édta].* On prépare les sels NH_4(R-édta] par attaque, en suspension aqueuse, de R_2O_3 par H_4-édta et NH_3. Les trois corps sont utilisés en quantités stoéchiométriques, et on dilue la solution à env. 1 l par at.-g R. On agite vigoureusement et chauffe à env. 90°. Les oxydes utilisés se dissolvent en quelques minutes (dans d'autres cas, la réaction était plus lente). On a avantage à employer un léger excès de NH_3 (1 à 2%) pour éviter la formation de H(R-édta] peu soluble. Cet excès s'élimine au cours du chauffage; à la fin de la réaction le pH de la solution doit être env. 5,7 (papier indicateur spécial Merck). On contrôle l'absence d'un excès de «édta», qui provoquerait des difficultés de cristallisation au cours

[5]) Dissolution de R_2O_3 dans HCl, élimination de l'excès de HCl au bain-marie, introduction de la solution de RCl_3 sous bonne agitation dans une solution bouillante d'acide oxalique (excès). De cette façon, les oxalates de terres rares entraînent moins d'impuretés, en particulier de fer, que lors de la précipitation habituelle (adjonction de l'acide oxalique à la solution de RCl_3). Les oxalates lavés sont calcinés à 800°.

[6]) J. Körbl, R. Pribil & N. A. Emr, c. f. Z. anal. Chem. **156**, 292 (1957).

des opérations ultérieures: 1 goutte de solution est diluée à env. 20 ml; on ajoute 1 goutte de bleu de bromothymol et, si nécessaire, CH_3COOH 0,2-m. jusqu'à virage au jaune. Puis on introduit 2–3 gouttes de xylène-orange; l'adjonction de 1–2 gouttes de RCl_3 0,01-m. doit faire virer la solution au rose; sinon, on introduit un peu de R_2O_3 dans la solution d'attaque. Finalement on filtre.

b) *Cristallisation des sels NH_4[R-édta].* Lors de la cristallisation de la phase α, on refroidit d'abord la masse dans un bain d'eau froide courante en agitant modérément. Une trop brusque précipitation à basse température donnerait des cristaux très fins et difficiles à filtrer; pour l'éviter, on amorce déjà à 30°. On continue le refroidissement jusqu'à environ 15°, puis on utilise un bain de glace et maintient finalement le mélange entre 0 et 2° pendant une demi-heure. Avant de filtrer, on contrôle au microscope l'absence de cristaux η (microphotographies, v. [2]).

La cristallisation de la phase η demande quelques précautions, car le complexe d'yttrium peut donner, au-dessus de 20°, un autre hydrate (aiguilles ou plaques extrêmement fines[2]) qui forme une masse difficilement filtrable. On évite l'apparition de cette phase ζ en refroidissant rapidement la solution au-dessous de 20°. L'agitation doit alors être lente pour éviter la projection de gouttelettes sur les parois; celles-ci, en se desséchant, donneraient naissance à des cristaux qui serviraient d'amorce à toute la solution. On amorce ensuite la cristallisation de la phase η, refroidit plus lentement à l'eau courante puis au bain de glace, maintient la température entre 0 et 2° pendant une heure, et filtre.

Pour profiter au maximum de l'effet de séparation, il est indispensable d'éliminer aussi complètement que possible les eaux-mères adhérant aux cristaux, p. ex. par centrifugation ou lavage à l'alcool à 70% et à 95%. Dans le deuxième cas, on chasse l'alcool des eaux de lavage et introduit les solutions résiduaires dans les filtrats.

Des essais d'orientation ont montré que la solution de départ D devait peser 1185 g par at.-g R, ce qui correspond à une cote d'eau de 41,4 au lieu de 77,8 calculé d'après le diagramme. Pour la recristallisation, il faut employer les quantités d'eau suivantes: 2 fois le poids des sels αI et 1,3 fois le poids des sels ηI (cote d'eau, solution A: 72 au lieu de 119,6 calculé; solution B: 43 au lieu de 53,9). Les poids des solutions P et X doivent être dans le rapport de 2,2:1. (Calculé 1,99:1).

Les différences entre les cotes d'eau trouvées par le calcul théorique du cycle et déterminées expérimentalement sont dues d'une part au fait qu'on n'atteint pas l'équilibre de saturation lors des diverses cristallisations et d'autre part à l'augmentation de solubilité en raison du grand nombre d'éléments présents.

Série principale de fractionnement. Nous avons signalé que l'on doit soutirer, lors de la mise en marche du procédé (cycle 0), une certaine quantité de sel αI afin d'obtenir, par recristallisation, la quantité correcte de solutions Sα. Les sels αI retirés sont une fraction intermédiaire peu intéressante et ne représentent, dans notre cas, qu'une faible portion de la totalité. Nous avons donc décidé de recristalliser la totalité des sels αI obtenus au cycle 0; la quantité de solution Sα étant alors relativement trop forte, la solution Y_0 aura son point représentatif déplacé vers la droite dans la fig. 1. Il faudra tenir compte de ce déplacement dans les cyles suivants.

Nous avons effectué 7 cycles (N° 0 à 6).

Le poids des oxydes ajoutés se rapporte aux oxydes fraîchement calcinés (ces mélanges absorbent assez rapidement de l'humidité et du CO_2 de l'air).

On retient 4 g de αI et de ηI des cycles 0 et 1 (1 g aux cycles 2 à 6) pour la détermination du poids moléculaire moyen des oxydes correspondants.

Cycle N° 0: 1 at.-g R = 156,5 g R_2O_3 (poids mol. moyen (= p.m.m.) 313) → 1185 g solution D (439 g NH_4[R-édta] + 746 g H_2O).

On obtient: 342,3 g αI → 100,7 g R_2O_3 (p.m.m. 339,9)
→ 0,5924 at.-g R.

On calcule la composition de la solution S_0:

55,8 g R_2O_3 → 0,4076 at.-g R
p.m.m. R_2O_3 = 273,8
H_2O: 660 g → 89,9 moles/at.-g R
(au lieu des 155 selon le diagramme)

On évapore: S_0 → 500 g de solution X.
On obtient: 146,4 g ηI → 34,9 g R_2O_3 (p.m.m. 251,8)
→ 0,2772 at.-g R.

On retient pour l'analyse:

4 g αI (→ 1,2 g R_2O_3 → 0,0070 at.-g R)
4 g ηI (→ 1,0 g R_2O_3 → 0,0080 at.-g R).

On recristallise les sels:

αI: 338,3 g + 676,6 g H_2O → 227,8 g αII (p.m.m. 356,4)
→ 68,9 g R_2O_3 → 0,3866 at.-g R
ηI: 142,4 g + 185,1 g H_2O → 116,5 g ηII (p.m.m. 248,8)
→ 28,2 g R_2O_3 → 0,2266 at.-g R

Calcul de la composition de la solution Y_0:

Oxydes retirés: 1,2 g (αI) + 1,0 g (ηI) + 68,9 g (αII)
+ 28,2 g (ηII) = 99,3 g → 0,6282 at.-g R

Oxydes dans solution Y_0:

156,5 − 99,3 = 57,2 g
1,0 − 0,6282 = 0,3718 at.-g R → 0,1859 moles R_2O_3

p. m. m. R_2O_3 dans solution Y_0 = 307,7.

Cycle N° 1. La quantité d'oxydes à introduire doit être telle qu'on obtient la même quantité de solution S que lors du cycle 0, et des sels αI de composition identique (mais en quantité différente).

On introduit x at.-g R (= 313 · x/2 g R_2O_3), sous forme de solution D, dans la solution Y_0 afin d'obtenir, après évaporation, la solution P_1 (= solution P du cycle 1) dont le point représentatif est situé sur la droite S − αI (voir fig. 1, p. 1928).

Le p.m.m. de R_2O_3 dans la solution P_1 est

$$p = \frac{57{,}2 + 313 \cdot x/2}{(0{,}3718 + x)/2} = \frac{114{,}4 + 313 \cdot x}{0{,}3718 + x}.$$

Le point P_1 divise la droite S − αI en deux segments dont les longueurs relatives dépendent des at.-g R dans S et αI. L'axe horizontal est non seulement représentatif des at.-g%, mais aussi du p.m.m. des oxydes; on peut donc formuler, en appliquant la règle des points alignés:

$$\frac{(\text{p.m.m.})_{\alpha I} - p}{(\text{p.m.m.})_{\alpha I} - (\text{p.m.m.})_S} = \frac{(\text{at.-g R})_S}{(\text{at.-g R})_S + (\text{at.-g R})_{\alpha I}}$$

$$(\text{at.-g R})_S + (\text{at.-g R})\alpha I = (\text{at.-g R})_p = x + 0{,}3718.$$

$$(339{,}9 - p)/(339{,}9 - 273{,}8) = 0{,}4076/(x + 0{,}3718).$$

En calculant avec des nombres arrondis, on trouve:

x = 0,548 at.-g R → 85,8 g R_2O_3 à introduire.

Composition du mélange P_1:

0,372 at.-g (sol. Y_0) + 0,548 at.-g (sol. D) = 0,920 at.-g R, p.m.m. = p = 310,8.

La cote d'eau (h) de la solution P_1 se calcule par similitude:
(h − 8)/340 − 310,8) = (89,9 − 8)/(340 − 274) (cote d'eau de la sol. S_0: 89,9; cote d'eau des sels α: 8)

h = 44,2 moles H_2O/at.-g R, → 796 g H_2O/at.-g R.

Pour 0,920 at.-g R, on aura donc 732 g H_2O. Le p.m.m. de R_2O_3 étant 310,8, celui de NH_4[R-édta] est 437,5; 0,920 at.-g R correspondent donc à 403 g NH_4[R-édta]; la solution P_1, qui servira à la cristallisation des sels αI au cycle 1, devra donc peser 1135 g.

La cristallisation des différentes phases se fait comme au cycle 0. La quantité de sels obtenus et les p.m.m. des oxydes correspondants sont consignés dans les tableaux I et II. On remarque que le poids de R_2O_3 retiré sous forme de αII a diminué, comme prévu; par contre, on en obtient environ la même quantité sous forme de ηII (tableau III).

Cycle No. 2: Les valeurs numériques concernant le cycle 2 sont calculées de la même façon que pour le cycle 1:

introduit:	77,1 g R_2O_3,
solution P:	1094 g,
retiré:	47,5 g R_2O_3 sous forme de sel αII,
	27,8 g R_2O_3 sous forme de sel ηII.

Cycles No. 3 à 6: Afin de simplifier la marche des opérations et en présumant que les cycles vont s'équilibrer d'eux-mêmes, nous avons maintenu constantes, dans les cycles 3 à 6, les valeurs suivantes: quantité des oxydes introduits, poids de la solution P (avant la cristallisation de αI), poids de la solution X (avant la cristallisation de ηI), quantité d'eau pour recristalliser αI, quantité d'eau pour recristalliser ηI.

Tableau I. *Cristallisation des sels $NH_4[R\text{-}édta], 8\,H_2O$*

Cycle No.	g R_2O_3 intr.	g Sol. P	g αI	g αI recr.	g H_2O pour recr.	g αII	p.m.m. de R_2O_3	
							αI	αII
0	156,5	1185	342,3	338,3	677	227,8	339,9	356,4
1	85,8	1135	287,4	283,4	567	184,4	337,8	356,2
2	77,1	1094	245,7	244,7	490	157,0	338,4	355,0
3	91	1100	300,5	299,5	600	187,5	335,7	354,3
4	91	1100	299,1	298,1	600	190,2	337,4	354,6
5	91	1100	313,0	312,0	600	193,4	334,3	353,1
6	91	1100	315,0	314,0	600	194,2	340,0	353,7

La quantité d'oxydes à introduire a été calculée d'après la quantité de ηII retirée aux cycles 0 et 1 (~ 29 g) et leur p.m.m. (~ 249). En introduisant x g R_2O_3 (p.m.m. 313) à chaque cycle, on doit retirer x – 29 g R_2O_3 (p.m.m. 356) sous forme de αII. Le bilan des moles R_2O_3 introduits et sortis à chaque cycle donne

$$\frac{x}{313} = \frac{x-29}{356} + \frac{29}{249}\ ;\ x = 91\ \text{g}\ R_2O_3\ .$$

Le poids de la solution P est fixé à 1100 g, celui de x, à 500 g.

On présume retirer 91 – 29 = 62 g R_2O_3 sous forme de αII; il faut 618 g H_2O pour recristalliser les sels αI. Cette quantité a été arrondie à 600 g; pour les sels ηI, on utilise 190 g H_2O.

Les tableaux I et II donnent le résumé des opérations ainsi que les p.m.m. de tous les sels obtenus. On constate que les p.m.m. de R_2O_3 des sels correspondants sont d'une constance très satisfaisante. Dans le tableau III, on trouve le bilan des opérations.

Tableau II. *Cristallisation des sels $NH_4[R\text{-}édta], 6\,H_2O$*

Cycle No.	g Sol. X	g ηI	g ηI recr.	g H_2O pour recr.	g ηII	p.m.m. des oxydes	
						ηI	ηII
0	500	146,4	142,4	185	116,5	251,8	248,8
1	500	154,8	150,8	196	120,7	252,8	249,7
2	500	140,7	139,7	190	111,3	253,8	249,8
3	500	156,4	155,4	190	125,9	250,2	247,5
4	500	154,4	153,4	190	124,2	251,1	248,1
5	500	141,8	140,8	190	113,7	248,6	246,7
6	500	163,9	162,9	190	123,9	251,1	248,6

Nous avons effectué l'analyse complète des oxydes de départ, ainsi que des oxydes correspondant à la solution R_6 et aux sels αII et ηII des cycles 0 et 6 (tableau IV).

(Les oxydes purifiés contenaient encore des traces de fer et de plomb; ces éléments s'accumulent dans la solution de roulement R. Pour analyser la solution R_6, nous avons dû précipiter d'abord H_4-édta, éliminer Pb par H_2S et précipiter les oxalates par la méthode inverse, voir [5].)

Tableau III. *Bilan des opérations*

Cycle No.	Poids des oxydes			
	introduits	sortis		
		sels α	sels η	total
0	156,5	70,1	29,2	99,3
1	85,8	57,6	30,9	88,5
2	77,1	47,9	27,4	75,3
3	91	56,9	30,0	86,9
4	91	57,4	30,2	87,6
5	91	58,6	27,6	86,2
6	91	58,6	30,3	88,9
	683,4	407,1	205,6	612,7

Restent dans les solutions finales Sα	32,5
Sη	8,1
R	14,9
Total oxydes après 7 cycles:	668,2
Pertes dues aux manipulations:	15,2
	(2,2%)

On constate que le lanthane est accumulé rapidement dans la solution de roulement, qui en contient env. 25 at.-g% après 6 cycles. Il est cependant probable qu'on tend vers un équilibre entre le lanthane introduit à chaque cycle et celui sorti sous forme de sels αII. Il en est de même pour le Ce, le Pr et le Nd. Il faudra, après un certain

Tableau IV. *Résultat du fractionnement selon le procédé 1 (valeurs en at.-g%)*

Elément	Oxydes de départ	Sol. R cycle 6	sels αII		sels ηII	
			cycle 0	cycle 6	cycle 0	cycle 6
La	5,7	24,6	4,2	6,0	–	(0,3)[a]
Ce	–	0,8	–	0,1	–	–
Pr	0,2	0,6	0,4	0,5	–	–
Nd	1,6	2,8	2,5	2,8	–	–
Sm	15,0	11,5	28,5	26,5	–	–
Gd	33,9	20,1	59,4	57,2	4,7	2,8
Tb	2,1	1,9	2,4	2,5	1,3	1,0
Dy	6,4	7,3	2,5	2,7	8,1	9,6
Ho	0,5	0,3	–	–	1,4	1,2
Er	0,5	0,4	–	–	1,5	1,2
Y	34,1	29,7	(0,1)[a]	1,7	83,0	83,9
(R_2O_3)[b]	313,0	311,1	356,4	353,7	248,8	248,6

[a] Valeurs aléatoires (précision des analyses, voir p. 1932).
[b] (R_2O_3): poids moléculaire moyen des oxydes.
(Gd_2O_3): 361,8; (Y_2O_3): 225,84

nombre de cycles, éliminer les impuretés qui s'accumulent dans la solution de roulement, en particulier le fer et le plomb. Le cas échéant, on pourra éliminer le lanthane sous forme de phase β[1]).

Les sels αII contiennent env. 85 at-g% (Gd + Sm). L'yttrium est présent en faible quantité (fluorescence aux rayons X), mais le pourcentage indiqué dans le tableau IV est très incertain. L'holmium et l'erbium n'ont pas pu être décelés dans ces sels.

Les sels ηII ont une teneur en yttrium supérieure à 80 at.-g%; ils ne contiennent pas de terres cériques en quantité détectable (fluorescence aux rayons X et chromatographie sur échangeurs d'ions). Les faibles traces de terres yttriques lourdes (Tm, Yb, Lu) passent dans cette fraction; bien que l'ytterbium en particulier n'ait pas pu être décelé par spectrophotométrie, on trouve par chromatographie sur échangeurs d'ions une faible zone correspondant à ces éléments.

L'effet de séparation obtenu par ce procédé en cycle est remarquable. Il ressort encore mieux si on établit le rendement (tableau V).

Tableau V. *Rendement du fractionnement en %*

Elément	Sm	Gd	Y	Er	Ho
dans phase αII . . .	~ 100	~ 96	~ 1	–	–
dans phase ηII . . .	–	~ 4	~ 99	~ 100	~ 100

2° Fractionnement d'un mélange ne contenant que peu d'yttrium. Nous avons effectué un cycle d'orientation avec un mélange d'oxydes riches en samarium et gadolinium[7]), dont la composition est indiquée au tableau VI. Ce produit est traité d'après le procédé N° 2 (voir page 1931). Lors de l'attaque de ces oxydes, il reste un faible résidu constitué principalement par CeO_2.

89,3 g R_2O_3 (p.m.m. 343,4) → 910 g sol. D → 218 g sels α (→ 64,2 g R_2O_3, p.m.m. 355,4). Solution S → 152 g sol. P → 62,3 g sels α_1(→ 17,9 g R_2O_3, p.m.m. 342,4); solution S → 60 g sol. T → 11,7 g sels η (→ 2,9 g R_2O_3, p.m.m. 262,6). La solution R (~ 4 g R_2O_3, p.m.m. 285) et les sels α_1 sont à réintroduire dans le cycle suivant.

Le tableau VI donne les résultats d'analyse des oxydes initiaux, ainsi que des sels α et η retirés.

Tableau VI. *Résultat du fractionnement selon le procédé 2 (valeurs en at.-g%)*

	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Y + autres
R_2O_3 initiaux . .	0,2	0,6	3,7	58,5	25,3	1,3	2,2	–	–	7,9
sels α	0,1	0,9	4,4	62,8	28,1	0,6	1,4	–	–	1,7
sels η	–	–	–	1,0	4,4	0,9	10,2	1,7	3,8	78,0

On constate que les éléments Ho et Er, non décelables avec certitude par spectrophotométrie dans le mélange initial, se trouvent dans les sels η, alors que les sels α en sont pratiquement exempts (chromatographie sur échangeurs d'ions). On a donc accumulé ces éléments avec un rendement très élevé dans une petite fraction.

[7]) Nous remercions très chaleureusement la LINDSAY CHEMICAL DIVISION, AMERICAN POTASH AND CHEMICAL CORPORATION, Chicago, Ill., pour un don généreux de plusieurs kilos de ce produit.

Un tel fractionnement préalable peut être très utile lorsqu'il s'agit d'isoler, par chromatographie sur échangeurs d'ions, certains éléments mineurs contenus dans un mélange complexe.

Il est probable que des procédés en cycle analogues à ceux que nous avons décrits sont possibles avec d'autres sels que les complexes NH_4[R-édta], à condition qu'on rencontre des lacunes de miscibilité dans les systèmes correspondants. Ces cas sont assez nombreux[8]). Nous espérons pouvoir revenir à cette question.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la recherche scientifique* pour l'octroi d'un subside.

SUMMARY

A cyclic process for the fractionation of the yttrium earths is described. The existence of a miscibility gap between the salts NH_4[R'-EDTA], 8 H_2O and NH_4 [R''-EDTA], 6 H_2O (R' = elements of the cerium group plus Gd and Tb; R'' = elements Dy to Lu, including Y; EDTA = ethylendiamine-tetraacetate) provides an excellent separation. The method is suitable for collecting in a small fraction and with a high yield the traces of the heavy lanthanides present in a mixture containing about 80% (Sm + Gd).

[8]) On rencontre des lacunes de miscibilité même dans les systèmes des nitrates; $La(NO_3)_3$,-$6H_2O$ et $Sm(NO_3)_3$,$6H_2O$ p. ex. ne possèdent, à 20°, pas le même réseau cristallin (J. P. QUINCHE, travail de doctorat en cours).